Ueber die Spaltung von Seignettesalz

UND DER ENTSPRECHENDEN

AMMONIUMVERBINDUNG.

Inaugural-Dissertation

ZUR

Erlangung der Doctorwürde

DER

PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT DER UNIVERSITÄT ZU BASEL.

VORGELEGT VON

J. H. K. DOCTERS VAN LEEUWEN.
Technologe.

Geboren zu Padang-Pandjang (Sumatra).

AMSTERDAM,
Academ. Buchhandlung.
DELSMAN & NOLTHENIUS.
1897.

Ueber die Spaltung von Seignettesalz

UND DER ENTSPRECHENDEN

AMMONIUMVERBINDUNG.

Inaugural-Dissertation

ZUR

Erlangung der Doctorwürde

DER

PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT DER UNIVERSITÄT ZU BASEL.

VORGELEGT VON

J. H. K. DOCTERS VAN LEEUWEN.
Technologe.

Geboren zu Padang-Pandjang (Sumatra).

AMSTERDAM,
Academ. Buchhandlung.
DELSMAN & NOLTHENIUS.
1897.

Meiner Mutter gewidmet.

An dieser Stelle sei es mir gestattet, Ihnen, hochverehrter Herr Professor van 't Hoff, meinen herzlichsten Dank auszusprechen, für die Anregung zur vorliegenden Arbeit, für die Unterstützung bei der Ausführung derselben und für das Wohlwollen, womit Sie mir die Gelegenheit darboten, in der Zeit, als ich Ihr Assistent war, im Laboratorium der Universität zu Amsterdam die in dieser Arbeit niedergelegten Versuche anzustellen.

Seien Sie, hochverehrter Lehrer, Herr Professor Hoogewerff davon überzeugt, dass die Jahre, welche ich unter Ihrer Leitung als Student und Assistent am Polytechnikum zu Delft verbrachte, mir stets in angenehmster Erinnerung bleiben werden.

Amsterdam, Jan. 1897.

Eintheilung.

Seite.

Einleitung 1

Abschnitt I. Spaltung von Seignettesalz. . . . 6

„ „ II. „ „ „ r. Na. N H_4. Tartrat . 42

„ „ III. Beziehung zwischen Umwandlungswärme und Dampftension bei Seignettesalz. 49

Anhang. Ueber ein neues Hydrat des Natriumtartrats 56

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548622_0044

Einleitung.

Die Weinsäuren und ihre entsprechenden Kalium-Natrium, resp. Ammonium-Natrium Doppelsalze sind in mancher Hinsicht von hervorragender Bedeutung.

Einerseits sind die Weinsäuren ein klassisches Beispiel der Bestätigung der Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffes, andrerseits ist eine besondere Spaltungsweise einer inactiven Mischung in die activen Componenten mit den oben bezeichneten Doppelsalzen dieser Säuren ausgeführt worden, und hieran schliesst sich eine Reihe von Untersuchungen über chemische Gleichgewichtserscheinungen und Umwandlungstemperaturen, die einen wichtigen Theil der theoretischen Chemie bilden.

Für unsern Zweck handelt es sich speziell darum diesen letzteren Erscheinungen näher zu treten. Deshalb sei folgendes in Erinnerung gebracht.

Bekanntlich fand Pasteur[1]), dass die je zur Hälfte mit Natron und Ammoniak gesättigte Lösung der Traubensäure beim Krystallisiren eine Mischung von links- und rechts-Doppeltartrat ausscheidet. Städel[2]) stellte jedoch daneben die Thatsache fest, dass die gleich zusammengesetzte Lösung unter Umständen zur Ausscheidung eines Doppelracemats führen kann.

Aus späteren Versuchen von Scacchi[3]) und Wyrouboff[4]) ging dann hervor, dass man die Krystallisationstemperatur zu berücksichtigen hat.

Bei erhöhter Temperatur findet Ausscheidung des Doppelracemats, bei gewöhnlicher Temperatur Ausscheidung der Tartrate statt.

Der Lösung des Problems wurde nahe getreten durch die Untersuchung von van 't Hoff und van Deventer[5]). Sie fanden, dass oberhalb einer bestimmten Temperatur (bei gewöhnlichem Drucke) das Doppelracemat (auch Racemat von Scacchi genannt) bestehen kann, unterhalb derselben nur die Mischung der Tartrate.

Dies bildet also einen speziellen Fall von chemischen Gleichgewichtserscheinungen, die bedingt sind von einer sogenannten Umwandlungstemperatur.

Man hat nämlich 2 Systeme von Körpern, die bei

---

[1]) Comptes Rendus. 23. 535. (1848).

[2]) Berl. Ber. XI. 1752.

[3]) Rendiconti dei Acad. dei Napoli. 1865. 250.

[4]) Ann. de Chim. et de Phys. (6) 9. 221.

[5]) Zeitschr. f. phys. Chemie. I. 173.

einer bestimmten Temperatur in einander überführbar sind, sodass oberhalb oder unterhalb dieser Temperatur nur das eine oder das andere System bestehen kann.

Als Arbeiten, die sich hierbei anschliessen, erwähne ich:

„Ueber die Spaltung der Traubensäure und das Racemat von Scacchi" von J. H. van 't Hoff, H. Goldschmidt und W. P. Jorissen [1]), und „Das Racemat van Wyrouboff" von J. H. van 't Hoff und H. Goldschmidt [2]).

Die Untersuchung dieser Racemate zeigt, dass eine Mischung von rechts- und links AB-Tartrat (A und B stellen 2 einwerthige Metalle vor) bei bestimmter Temperatur übergeht in AB-Racemat, und dieses bei höherer Temperatur in eine Mischung von A-Racemat und B-Racemat.

Jedoch besteht zwischen diesen Temperaturen noch eine andere, wobei die Mischung von rechts- und links AB-Tartrat sogleich in eine solche von A- und B-Racemat übergeht.

Man findet in der letzt erwähnten Arbeit folgende übersichtliche Tabelle:

I. Doppelracemat von Scacchi $(Ta\,Na\,NH_4.\,H_2O)_2$

A. Bildung aus rechts- und links Tartrat. Temp. 27°.

$$2\,(Ta\,Na\,NH_4.\,4\,H_2O) = (Ta\,Na\,NH_4.\,H_2O)_2 + 6\,H_2O.$$

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie XVII. 49.

[2]) " " " " XVIII. 505.

B. Spaltung in die Einzelracemate. Temp. 35°.

$$2\,(Ta\,Na\,NH_4.\,H_2O)_2 = (Ta\,Na_2)_2 + \\ + (Ta\,(NH_4)_2)_2 + 4\,H_2O.$$

C. Umwandlung von rechts- und links Tartrat in die Einzelracemate. Temp. 30°.

$$4\,(Ta\,Na\,NH_4.\,4\,H_2O) = (Ta\,Na_2)_2 + \\ + (Ta\,(NH_4)_2)_2 + 16\,H_2O.$$

II. Doppelracemat von Wyrouboff $(Ta\,Na\,K.\,3\,H_2O)_2$

A. Bildung aus rechts- und links Tartrat. Temp. unweit —6°.

$$2\,(Ta\,Na\,K.\,4\,H_2O) = (Ta\,Na\,K.\,3\,H_2O)_2 + 2\,H_2O.$$

B. Spaltung in die Einzelracemate. Temp. 41°.

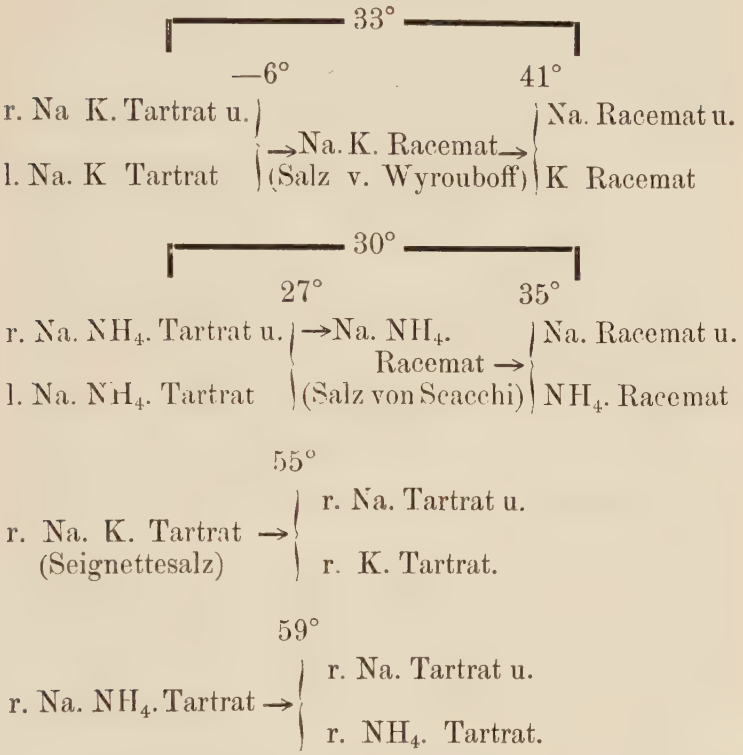
$$2\,(Ta\,Na\,K.\,3\,H_2O)_2 = (Ta\,Na_2)_2 + \\ + (Ta\,K_2\;2\,H_2O)_2 + 8\,H_2O.$$

C. Umwandlung von rechts- und links Tartrat in die Einzelracemate. Temp. 33°.

$$4\,(Ta\,Na\,K.\,4\,H_2O) = (Ta\,Na_2)_2 + \\ + (Ta\,K_2.\,2\,H_2O)_2 + 12\,H_2O.$$

Entsprechend der zweiten Umwandlung von AB-Racemat in eine Mischung von A- und B-Racemat, wobei Trennung der Metalle stattfindet, spaltet sich, wie aus meinen Versuchen hervorgeht, AB-Seignettesalz in rechts A- und B Tartrat.

Wir haben also folgende Uebersicht:



Die beiden letzten Umwandlungen werden wir jetzt eingehender behandeln.

Abschnitt I.

SPALTUNG VON SEIGNETTESALZ.

Die sich auf die Spaltung des Seignettesalzes beziehenden Thatsachen lassen sich wohl am bequemsten vermittels einer kleinen Eintheilung überblicken.

a. Andeutungen einer Spaltung des Seignettesalzes.
b. Bestimmung der Umwandlungstemperatur.
c. Eingehende Erörterung der Art der vorliegenden Spaltung.
d. Löslichkeitsversuche.

a. Andeutungen einer Spaltung des Seignettesalzes.

Ausscheidung von Natriumtartrat aus heissgesättigten Seignettesalzlösungen. Beim Eindampfen einer gesättigten Lösung von Seignettesalz auf dem Wasserbade setzten sich Krystalle ab, die nicht den Habitus des Seignettesalzes besassen. Entsprechend der Spaltung

von A B-Racemat in A- und B-Racemat könnte man bei Seignettesalz an einen ähnlichen Vorgang denken, nämlich Spaltung in r-Natrium- und Kaliumtartrat.

Wo nun das Natriumtartrat schwerer löslich ist als Kaliumtartrat, müsste ersteres auch zunächst auskrystallisiren, was auch thatsächlich der Fall war.

Die Mutterlauge wurde nachdem sich genügend Salz gebildet hatte, abgegossen. Das abgeschiedene Salz zeigte, wie schon erwähnt, nicht den Habitus des Seignettesalzes, sondern es bildete lange Nadeln, die nach der Umkrystallisation sich als Natriumtartrat $C_4H_4O_6Na_2 . 2H_2O$ herausstellten und keinen Schmelzpunkt zeigten.

Etwas Salz wurde geglüht und in Salzsäure gelöst. Ein Theil der Lösung wurde mit Platinchloridlösung eingedampft, mit Alkohol übergossen; es zeigte sich keine Abscheidung von K_2PtCl_6. Ein andrer Theil der Lösung wurde zum Trocknen eingedampft, mit ziemlich viel Wasser verdünnt und unter dem Mikroskope mit Essigsäure und Uranylacetat vermischt, wobei sich die bekannten schönen Tetraeder von Uranylnatriumacetat ausschieden.

1,1000 Gramm Salz wurde bei 110° getrocknet und zeigte einen Wasserverlust von 0,1780 Gramm. Gefunden 16.2 pCt. Wasser, berechnet für $Na_2C_4H_4O_6 . 2H_2O$ 15.7 pCt.

Die zwei Hydrate von Natriumtartrat. Beiläufig sei bemerkt, dass mitunter bei Wiederholung des obigen Versuchs ein Natriumtartrat mit 3 Mol. Wasser gewonnen wurde.

Beim Arbeiten z.B. in einem Trockenschrank bei 60° wurde, nachdem sich etwas Salz abgeschieden hatte, die Schale in eine andere umgekehrt, und schräg gestellt, um die Mutterlauge ausfliessen zu lassen. Das Salz wurde umkrystallisirt, war ganz klar, wie Glas und zeigte einen Schmelzpunkt von 60°, also ganz anders, wie beim ersten Versuch.

Zur Vergleichung wurde das Natriumtartrat aus der Laboratoriumsammlung analysirt und der Schmelzpunkt bestimmt. Dieser war 60°, und das Salz besass 3 Mol. Wasser.

2,277 Gramm wurden bei 110° getrocknet. Der Wasserverlust war 0.5222 Gramm. Gefunden 22,9 pCt. Wasser, berechnet für $Na_2C_4H_4O_6 . 3H_2O$ 21,8 pCt.

Das Ergebniss einer kleinen Voruntersuchung scheint darauf hinzuweisen, dass das Tri-hydrat einer dem Bihydrat gegenüber bei allen Temperaturen labilen Form entspricht und also bei der eigentlichen Untersuchung, die sich nur auf stabile Formen richtet, keine Rolle zu spielen braucht. Um Unterbrechung vorzubeugen seien die diesbezüglichen Beobachtungen erst am Schluss in einem Anhang erwähnt. s. Seite 56.

Ist einmal festgestellt, dass Seignettesalzlösung bei höherer Temperatur Natriumtartrat als Krystallisationsprodukt liefert, so liegt die Vermuthung auf der Hand, dass Seignettesalz oberhalb einer bestimmten Temperatur (Umwandlungstemperatur) in Natriumtartrat und Kaliumtartrat gespalten wird.

Schmelzung des Seignettesalzes und die mikroskopische Beobachtung. Diese Vermuthung wird bis zu einem ge-

wissen Grade bestätigt durch den bekannten niedrigen Schmelzpunkt des Seignettesalzes (58°), wobei die flüssige Masse trübe wird. Bekanntlich sind derartige Schmelzungen nur scheinbar, da sie auf tiefere Zerlegung unter Wasserverlust zurückzuführen sind. Dementsprechend wurde bei einem grossen Krystall Seignettesalz von 2 cM. Länge und Breite, der längere Zeit zwischen 55° (Umwandlungspunkt s. S. 11) und 58° (Schmelzpunkt) erwärmt wurde, beobachtet, dass er trübe wurde, und mit einer Lupe konnte man sehr deutlich Nadeln sehen, die sich im Innern abgesetzt hatten.

Löst man Kaliumtartrat und Natriumtartrat für sich in warmem Wasser und giesst die Lösungen zusammen, so krystallisirt beim Abkühlen Seignettesalz aus.

Mit einem Mikroskope kann man die Umwandlung schön verfolgen.

Wenn man eine Lösung von Seignettesalz mit etwas überschüssigem Salz erwärmt, so sieht man, dass die Krystalle allmählig verschwinden und an deren Stelle bald spitze Krystalle von Natriumtartrat und Kaliumtartrat auftreten, die, wenn man die Masse abkühlen lässt, aufgezehrt werden, um wieder Seignettesalzkrystalle zu liefern.

b. Bestimmung der Umwandlungstemperatur.

Von den verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Umwandlungspunktes ist die mittels des Dilatometers wohl die einfachste.

Sie kann aber nur dort angewendet werden, wo bei

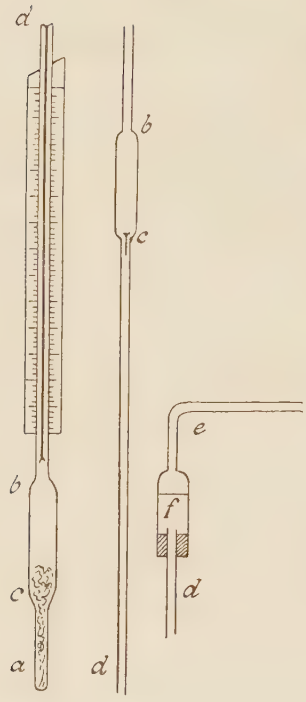


Fig. 1.

diesem Punkte eine messbare Volumänderung stattfindet.

Das Dilatometer hat nebenstehende Gestalt. [1])

Das Reservoir *bc*., 12 cM. lang und 1 cM. Durchmesser im Innern, hat zur Füllung und wiederholten Benutzung das Ansatzrohr *ab*., 4 mM. im Innern.

Die Kapillare *cd*, etwa 70 cM. hat im Lichten noch nicht 1 mM.

Zum Vorbeugen des Eintretens von Füllmasse steckt man eine kleine mit Stiel versehene Glaskugel bei *c* in das Rohr. Zum Einbringen des Petroleums wurde bei *a* abgeschmolzen, umgekehrt und *d* mit einem Kautschukstopfen schliessend in *e* gebracht; dann wurde Petroleum in *f* eingegossen und der Apparat evacuirt, wozu eine Wasserluftpumpe genügt.

Die Luft entweicht durch das Petroleum und nach Entfernung von der Pumpe tritt letzteres ein. Damit sich dann das Niveau beim Versuchsanfang etwa unten

---

[1]) J. H. van 't Hoff, H. Goldschmidt und W. P. Jorissen Ueber die Spaltung der Traubensäure und das Racemat von Scacchi. Zeitschr. f. phys. Chemie. XVIII. 50.

an der Kapillare befindet, wird das zu viel vorhandene Petroleum in *f* abgegossen, dann wird wiederum gepumpt, wobei die kleine, im Reservoir zurückgebliebene Luftspur sich ausdehnt und eine Petroleummenge austritt, die man leicht auf das richtige Maass bringt.

Hinter die Kapillare wird ein Stück Milimeterpapier geklebt, und der Apparat in ein Wasserbad *c* gestellt und erhitzt.

Ein Dilatometer mit feingepulvertem Seignettesalz gefüllt, ergab folgende Niveauablesungen:

49°	1/2	Stunde	24.2
	1/2	„	24.5
51°	1/2	„	30.5
	15	Min.	30.6
	15	„	30.6
53°	5	„	34.3
	20	„	36.3
	20	„	36.3
55°,5	10	„	39 0
	10	„	40.1
	10	„	42.1
	10	„	44.1
	10	„	46.1
54°,5	15	„	45.4
	30	„	40.7

Zwischen 54°,5 und 55°,5 findet ein abnorme Volumänderung statt, indem bei 55°,5 eine allmählige Ausdehnung erfolgt, welche bei 54°,5 wieder rückgängig wird. Bei etwa 55° liegt also der Umwandlungspunkt.

c. Eingehende Betrachtung über die Art der vorliegenden Spaltung

Bei der in Rede stehender Schmelzung oder Spaltung eines Doppelsalzes sind von vornherein drei Möglichkeiten zu beachten. Erstens kann das Salz als solches zum Schmelzen kommen unter Bildung einer völlig klaren Flüssigkeit. Ob dann eine tiefer gehende Spaltung diesem Schmelzen zu Grunde liegt, lässt sich wohl schwer entscheiden. Dann aber kann, zweitens und drittens eines der beiden Spaltungsprodukte sich abscheiden oder auch beide scheiden sich ab. Diese Entscheidung lässt sich durch das Dilatometer treffen, indem durch Zusatz eines möglichen Spaltprodukts die Umwandlungstemperatur sich erniedrigt, falls das Produkt bei der Schmelzung nicht zur Ausscheidung gelangt.

Um zu sehen, ob sich Natriumtartrat bei der Umwandlung ausscheidet, wurde ein zweiter Versuch unter Zusatz eben dieses Tartrats gemacht, also mit einem Dilatometer, das mit einer innigen Mischung van Seignettesalz und Natriumtartrat beschickt worden war:

53°	1	Stunde	10.8
54°	1	„	11.8
54°,5	1	„	12.3
55°,5	½	„	14.3
54°,5	½	„	12.8

Zwischen 54°,5 und 55°,5 zeigt sich wieder dasselbe Verhalten, wie beim ersten Dilatometerversuch.

Dargethan ist also, dass bei der Umwandlung Natriumtartrat zur Ausscheidung gelangt.

Die Frage nach gleichzeitiger Ausscheidung des Kaliumtartrats lässt sich ebenfalls durch einen entsprechenden Dilatometerversuch entscheiden, indem das Dilatometer mit Seignettesalz, Natriumtartrat und Kaliumtartrat beschickt wird:

53°,1	1 Stunde	24.3
54°	1 „	26.1
54°,5	1 „	27.0
55°,5	10 Min.	29.5
	10 „	31.9
54°,5	½ Stunde	27.3

Hier zeigt sich wieder zwischen 54°,5 und 55°,5 dasselbe Verhalten.

Es liegt also eine Spaltung vor in die Einzeltartrate gemäss der Gleichung:

$$2\,NaKC_4H_4O_6.4\,H_2O \rightleftarrows Na_2C_4H_4O_6.2\,H_2O + K_2C_4H_4O_6.\tfrac{1}{2}\,H_2O + 5\tfrac{1}{2}\,H_2O.$$

d. Löslichkeitsversuche.

Um einen Ueberblick zu gewinnen über die Existenzfähigkeit von Seignettesalz und seinen Spaltprodukten auch in Berührung mit Lösung, welche die betreffenden Bestandtheile in möglichst wechselnden Mengen enthält, sind einige Löslichkeitsbestimmungen gemacht worden wobei jedoch, zur Vermeidung unnöthiger Beobachtungen und um dennoch einen vollständigen Einblick zu erreichen, etwas planmässig vorzugehen ist.

Entwickelen wir deshalb von vornherein in grossen Zügen ein Bild der zu erwartenden Löslichkeitsverhältnisse. Am

Besten geht man dabei von der Umwandlungstemperatur, also 55° aus, da eben dort die Lösung in Berührung mit den drei Salzen: Seignettesalz und den beiden Tartraten existirt, und also auch daran gesättigt ist.

Verfolgt man dann die Sachlage bei höherer Temperatur, so fällt unter Umwandlung das Seignettesalz fort, und die nunmehr gesättigte Lösung ist es nur in Bezug auf die zwei Spaltprodukte Natrium- und Kaliumtartrat.

Wird in entsprechender Weise dasjenige, was beim Abkühlen vorgeht, betrachtet, so sind offenbar zwei Fälle zu unterscheiden. Die Rückbildung des Seignettesalzes geht vor sich und je nachdem eines der zwei Tartrate im Ueberschuss vorhanden war, wird die Lösung zu einer an Seignettesalz plus Natriumtartrat oder zu einer an Seignettesalz plus Kaliumtartrat gesättigten.

Also, zusammenfassend:

Oberhalb 55°.

Kurve für Sättigung an beiden Tartraten.

Bei 55°.

Punkt für Sättigung an beiden Tartraten und Seignettesalz.

Unterhalb 55°.

a. Kurve für Sättigung an Seignettesalz plus Natriumtartrat.

b. „ „ „ „ „ „ plus Kaliumtartrat.

Jedoch kann noch eine Lösung bestehen gesättigt an

Seignettesalz allein, aber nur bis zur einer bestimmten Temperatur. Oberhalb dieser Temperatur wird das Seignettesalz, ähnlich einem Doppelsalze [1]) von Wasser zerlegt werden.

Da Natriumtartrat weniger löslich ist wie Kalium-Tartrat, so wird bei dieser Zerlegung Natriumtartrat sich fügen zu dem Seignettesalz auf dem Boden, sodass die gesättigte Lösung von Seignettesalz dann übergeht in eine solche von Seignettesalz plus Natriumtartrat.

Die Löslichkeitskurve von Seignettesalz wird sich also bei bestimmter Temperatur der von Seignettesalz plus Natriumtartrat anschliessen.

Graphisch gestaltet dies sich etwa wie Fig. 2 es zeigt:

Fig. 2.

Diese Temperatur ist, wie aus späteren Versuchen hervorgeht, etwa 40°, sodass zwischen 55° und 40° Seignettesalz in Berührung mit Lösung nicht bestehen kann. Wir haben zwischen diesen Temperaturen das sogenannte Umwandlungsintervall [2]).

[1]) Meyerhoffer, Ueber die gesättigten Lösungen der Verbindungen von Cuprichlorid und Kaliumchlorid. Zeitschr. f. phys. Chemie. V. 5.

[2]) Meyerhoffer. l. c. 18.

Ist Uebersättigung ausgeschlossen, so wird, unterhalb 40° eingedampft, Seignettesalzlösung reine Seignettekrystalle abscheiden, oberhalb 40° bis zu 55° ein Gemisch von Seignettesalz und Natriumtartrat, oberhalb 55° ein Gemisch von Natriumtartrat und Kaliumtartrat.

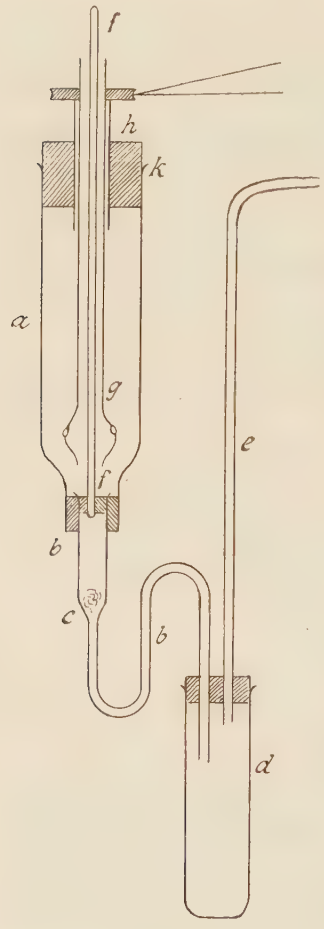


Fig. 3.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden ausgeführt mit einem Apparat nach dem Prinzip von van Deventer [1]) wobei die Lösung mittels eines Witt'schen Rührers mit den Salzen in steter Berührung gehalten wird.

Das Ganze wurde in ein mit Wasser gefülltes Bad gehängt, worin die Temperatur durch ein Thermoregulator nach Ostwald [2]) constant gehalten wurde.

Der Löslichkeitsapparat [3]) ist in nebenstehender Figur abgebildet und besteht aus einem Glasmantel *a*, einem

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie. V. 559.

[2]) Ostwald. Physiko-chemische Messungen.

[3]) H. Goldschmidt. Die molekulare Löslichkeitserhöhung Zeitschr. f. phys. Chemie. XVII. 153.

doppelt umgebogenen Rohr *cd*, das bei *c* mit einem Baumwollpfropfen versehen, mit einem Wägefläschchen in Verbinding steht, und am oberen Ende durch einen Glasstab *f* mittels eines Kautschukschlauchs verschlossen ist, weiter einem Wittschen Rührer, der unten birnförmig und mit vier Löchern versehen ist. Um den Rührer zu drehen, ist daran oben eine Holzscheibe befestigt, die durch eine Transmissonsschnur mit einer Raabeschen Turbine in Verbindung steht.

Das Glasrohr *h*, von einem Korke *k* festgehalten, hält den Rührer in einer bestimmten Stellung.

Die Substanzen wurden äusserst fein gepulvert, dann in einer Stöpselflasche, die in Bade hing, stundenlang mit Wasser von Zeit zu Zeit geschüttelt.

Von der klaren Lösung wurde etwas in den Glasmantel gebracht, dann eine grosse Quantität einer Mischung der Salze zugefügt, und der Rührer in rasche Bewegung gesetzt.

Nachdem während drei Stunden gerührt worden war, wurde der Glasstab herausgezogen, und das Wägefläschchen mit einem Aspirator verbunden.

Um bei den höheren Temperaturen das Verdampfen des Wassers der Lösung während des Absaugens zu verhinderen, wurde durch einen Seitenhahn soviel Luft eingelassen, dass das Quecksilber eines Manometers nur 5 cm. stieg. Die Filtration ging nicht rasch von Statten, aber regelmässig und ohne bedeutenden Wasserverlust.

Die Lösung wurde gewogen, verdünnt und analysirt. Das Kalium- und Natriumtartrat wurden in Chloride umgesetzt, die Summe von K Cl und Na Cl durch Wägung

bestimmt, und der Chlorgehalt hiervon mit Silbernitratlösung nach der Mohr'schen Methode bestimmt, die, wenn man darauf eingeübt ist, sehr scharfe Resultate liefert. Aus den gefundenen Zahlen kann man den Gehalt an Kalium- und Natriumtartrat berechnen, weil man zwei Gleichungen mit 2 Unbekannten erhält.

Das Titriren nach der Volhard'schen Methode ist hier weniger bequem. Man muss Silbernitrat im Ueberschuss zufügen und dieses mit NH_4CSN bestimmen, wobei man Gefahr läuft, dass Ag Cl von Rhodanammonium zersetzt wird. Man kann dem allerdings, wie oft geschieht, vorbeugen, indem man erst das Ag Cl abfiltrirt, aber die Methode wird dadurch umständlicher und weniger genau. Man kann natürlich auch nach der Wägung des KCl und Na Cl, den Kalium-Gehalt mit Platinchlorwasserstoffsäure bestimmen.

Zum Praecipitiren und Auswaschen des K_2PtCl_6 braucht man 80 pCt. Alkohol [1]) und hierin ist die Löslichkeit des K_2PtCl_6 noch gross genug, um merkliche Fehler zu veranlassen; man wird nach Berechnung finden, dass diese Methode nicht soviel genauer ist, wir die oben angedeutete: Wägung van KCl und Na Cl und Titrirung mit Silberlösung nach der Mohrschen Methode.

Für meine Versuche reichte letzteres Verfahren aus. Um die Tartrate in Chloride umzusetzen, wurde die Lösung 10 Minuten mit reinem $PbCl_2$ gekocht. Es entsteht Bleitartrat, das so gut wie unlöslich in Wasser

[1]) Fresenius. Anleitung zur quant. chem. Analyse I. 539.

ist. Nach Abkühlung wurde vom Bleitartrat und überschüssigem Bleichlorid abfiltrirt, sodann mit kaltem Wasser gut ausgewaschen. Durch das Filtrat wurde nach Erwärmung und Zusatz von etwas Salzsäure, Schwefelwasserstoff geführt, bis alles Blei entfernt war; darauf wurde abfiltrirt.

Das Filtrat wurde in einer Platinschale eingedampft, getrocknet, geglüht und gewogen, dann gelöst und ein aliquoter Theil mit Silberlösung titrirt.

Es sei die Summe:

$$KCl + NaCl = A$$

Wären in der Lösung gewesen:

x Gr. Kaliumtartrat und y Gr. Natriumtartrat

und gefunden

B Gr. Chlor,

so hat man:

$$x \frac{149{,}18}{226{,}3} + y \frac{117{,}02}{194{,}14} = A$$

$$x \frac{70{,}91}{226{,}3} + y \frac{70{,}91}{194{,}14} = B \ .$$

Folgende Moleculargewichte sind nämlich den nachstehenden Rechnungen zu Grunde gelegt:

$$K_2C_4H_4O_6 = 226{,}3$$
$$Na_2C_4H_4O_6 = 194{,}14$$
$$2KCl = 149{,}18$$
$$2NaCl = 117{,}02$$
$$H_2O = 18{,}006\ ^{1})$$

[1]) Tabelle van Atomgewichten. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie. I. Seite 126.

Also:

$$x = 7{,}038\ A - 11{,}614\ B$$
$$y = 12{,}702\ B - 6{,}038\ A\ .$$

Bei meinen Versuchen habe ich x und y für 1 Gr. der Lösung berechnet. Hieraus die Anzahl Molecüle Kaliumtartrat und Natriumtartrat in 100 Mol. Wasser, und schliesslich das Verhältniss zwischen der Anzahl Mol. Kaliumtartrat und Natriumtartrat in der Lösung.

Um den angegebenen Analysengang zu prüfen, wurden 2,008 Gr. Seignettesalz in Wasser gelöst, mit $PbCl_2$ gekocht, u. s. w. wie oben beschrieben:

Gewicht: $KCl + NaCl = 0{,}9441$ Gr.

Gelöst und auf 100 cc. verdünnt:

25 cc. = 35,35 cc. $^1/_{10}$ norm. Silberlösung
100 cc. = 141,40 „ „ „ „ =
= 0,5030 Gr. Chlor.

Also:

$$A = 0{,}9441$$
$$B = 0{,}5030$$

$x = 7{,}038\ A - 11.614\ B = 0{,}802$ Gr. Kal. Tartr.
$y = 12{,}702\ B - 6.038\ A = 0{,}689$ „ Natr. Tartr.

während 2,008 Gr. Seignettesalz enthalten:

$$2{,}008 \times \frac{113{,}15}{282{,}24} = 0{,}805 \text{ Gr. Kal. Tartrat}$$

$$2{,}008 \times \frac{97{,}07}{282{,}24} = 0{,}691 \text{ „ Natr. Tartrat}$$

Berechnet man A und B für 1 Gr. der Lösung und also auch x und y, so ist in $1—x—y$ Gr. Wasser gelöst:

x Gr. Kaliumtartrat und y Gr. Natriumtartrat

uud in 100 Mol. Wasser:

$$\frac{x}{1—x—y} \cdot \frac{100 \times 18{,}01}{226{,}3} = \frac{x}{1—x—y} \cdot 7{,}96 \text{ Mol.Kal.Tartr.}$$

$$\frac{y}{1—x—y} \cdot \frac{100 \times 18{,}01}{194{,}1} = \frac{y}{1—x—y} \cdot 9{,}28 \text{ Mol.Natr.Tartr.}$$

Ich habe nun die folgenden Lösungen dargestellt:

I. Lösung gesättigt an Seignettesalz plus Natr. Tartrat.
II. „ „ „ „ „ Kal. Tartrat.
III. „ „ „ Natriumtartrat „ Kal. Tartrat.
IV. „ „ „ Seignettesalz.

und gebe auf den nachstehenden Seiten die betreffenden Versuchsdaten.

I. Lösung, gesättigt an Seignettesalz plus Natr. Tartrat.

1) Temperatur 20°,9.
Gewicht der Lösung: 3,088 Gr.
Gewicht K Cl + Na Cl = 0,7616 Gr.

Gelöst und auf 100 cc. verdünnt:

25 cc. = 30,32 cc. $^1/_{10}$ norm. Silberlösung
100 cc. = 121,28 cc. „ „ „ =
= 0,4299 Gr. Chlor.

Also:

$$A = \frac{0{,}7616}{3{,}088} = 0{,}2466$$

$$B = \frac{0{,}4299}{3{,}088} = 0{,}1392$$

$x = 7{,}038\ A - 11{,}614\ B = 0{,}1192$
$y = 12{,}702\ B - 6{,}038\ A = 0{,}2793$
$1 - x - y = 0{,}6015$

$$\frac{x}{1-x-y}\ 7{,}96 = 1{,}577$$

$$\frac{y}{1-x-y}\ 9{,}28 = 4{,}309$$

Also in 1 Gramm der Lösung:

0,119 Gr. Kal. Tartrat
0,279 „ Natr. Tartrat

In 100 Mol. Wasser:

1,58 Mol. Kal. Tartrat
4,31 Mol. Natr. Tartrat

$$\frac{\text{Anzahl Mol. Kal. Tartrat}}{\text{Anzahl Mol. Natr. Tartrat}} = 0{,}37$$

I.

2) Temperatur 20°,9.
Gewicht der Lösung: 4,398 Gr.
Gewicht K Cl + Na Cl = 1,0770 Gr.
Gelöst und auf 100 cc. verdünnt:

25 cc. = 42,93 cc. $^1/_{10}$ norm. Silberlösung
100 cc. = 171,72 cc. „ „ „ =
= 0,6087 Gr. Chlor.

Also:

$$A = \frac{1{,}0770}{4{,}398} = 0{,}2449$$

$$B = \frac{0{,}6087}{4{,}398} = 0{,}1384$$

$x = 7{,}038\ A - 11{,}614\ B = 0{,}1170$
$y = 12{,}702\ B - 6{,}038\ A = 0{,}2796$
$1 - x - y = 0{,}6034$

$$\frac{x}{1-x-y}\ 7{,}96 = 1{,}547$$

$$\frac{y}{1-x-y}\ 9{,}28 = 4{,}300$$

In 1 Gramm der Lösung:

0,117 Gr. Kal. Tartrat
0,280 „ Natr. Tartrat

In 100 Mol. Wasser:

1,55 Mol. Kal. Tartrat
4,30 „ Natr. Tartrat

$$\frac{\text{Anzahl Mol. Kal. Tartrat}}{\text{Anzahl Mol. Natr. Tartrat}} = 0{,}36$$

I.

3) Temperatur 50°,0.
Gewicht der Lösung: 3,275 Gr.
Gewicht $KCl + NaCl = 1,2630$ Gr.
Gelöst und auf 100 cc. verdünnt:

25 cc. = 46,85 cc. $^1/_{10}$ norm. Silberlösung
100 cc. = 187,40 cc. „ „ „ =
= 0,6644 Gr. Chlor.

Also:

$$A = \frac{1,2630}{3,275} = 0,3872$$

$$B = \frac{0,6644}{3,275} = 0,2029$$

$x = 7,038\ A - 11,614\ B = 0,3686$
$y = 12,702\ B - 6,038\ A = 0,2395$
$1-x-y = 0,3919$

$$\frac{x}{1-x-y}\ 7,96 = 7,486$$

$$\frac{y}{1-x-y}\ 9,28 = 5,671$$

Also in 1 Gramm der Lösung:

0,369 Gr. Kal. Tartrat
0,239 „ Natr. Tartrat

In 100 Mol. Wasser:

7,49 Gr. Kal. Tartrat
5,67 „ Natr. Tartrat

$$\frac{\text{Anzahl Mol. Kal. Tartrat}}{\text{Anzahl Mol. Natr. Tartrat}} = 1,32$$

I.

4) Temperatur 50°,0.
Gewicht der Lösung: 3,452 Gr.
Gewicht KCl + Na Cl = 1,3250 Gr.
Gelöst und auf 100 cc. verdünnt:

25 cc. = 48,97 cc. $^1/_{10}$ norm. Silberlösung
100 cc. = 195,88 „ „ „ „ =
= 0,6945 Gr. Chlor.

Also:

$$A = \frac{1,3250}{3,452} = 0,3838$$

$$B = \frac{0,6945}{3,452} = 0,2012$$

$$x = 7,038\ A - 11,614\ B = 0,3648$$
$$y = 12,702\ B - 6,038\ A = 0,2380$$
$$1 - x - y = 0,3972$$

$$\frac{x}{1 - x - y}\ 7,96 = 7,340$$

$$\frac{y}{1 - x - y}\ 9,28 = 5,561$$

In 1 Gramm der Lösung:

0,365 Gr. Kal. Tartrat
0,238 „ Natr. Tartrat

In 100 Mol. Wasser:

7,34 Mol. Kal. Tartrat
5,56 „ Natr. Tartrat

$$\frac{\text{Anzahl Mol. Kal. Tartrat}}{\text{Anzahl Mol. Natr. Tartrat}} = 1,32.$$

II. Lösung, gesättigt an Seignettesalz plus Kaliumtartrat.

5) Temperatur 26,°6.

Gewicht der Lösung: 2,996 Gr.

Gewicht KCl + Na Cl = 1,1870 Gr.

Gelöst und auf 100 cc. verdünnt:

25 cc. = 40,48 cc. $^1/_{10}$ norm. Silberlösung

100 cc. = 161,92 „ „ „ „ =

= 0,5741 Gr. Chlor.

Also:

$$A = \frac{1,1870}{2,996} = 0,3962$$

$$B = \frac{0,5741}{2,996} = 0,1916$$

$x = 7,038\ A - 11,614\ B = 0,5627$

$y = 12,702\ B - 6,038\ A = 0,0420$

$1 - x - y = 0,3953$

$$\frac{x}{1-x-y}\ 7,96 = 11,33$$

$$\frac{y}{1-x-y}\ 9,28 = 0,99$$

Also in 1 Gramm der Lösung:

0,563 Gr. Kal. Tartrat

0,042 „ Natr. Tartrat

In 100 Mol. Wasser:

11,33 Mol. Kal. Tartrat

0,99 „ Natr. Tartrat

$$\frac{\text{Anzahl Mol. Kal. Tartrat}}{\text{Anzahl Mol. Natr. Tartrat}} = 11,45.$$

II.

6) Temperatur 26°,6.
Gewicht der Lösung: 3,964 Gr.
Gewicht KCl + NaCl = 1,5614 Gr.
Gelöst und auf 100 cc. verdünnt:

25 cc. = 53,28 cc. $^1/_{10}$ norm. Silberlösung
100 cc. = 213,12 cc. „ „ „ =
= 0,7557 Gr. Chlor.

Also:

$$A = \frac{1,5614}{3,964} = 0,3938$$

$$B = \frac{0,7557}{3,964} = 0,1906$$

$$x = 7,038\ A - 11,614\ B = 0,5580$$
$$y = 12,702\ B - 6,038\ A = 0,0433$$
$$1-x-y = 0,3987$$

$$\frac{x}{1-x-y}\ 7,96 = 11,14$$

$$\frac{y}{1-x-y}\ 9,28 = 1,006$$

Also in 1 Gramm der Lösung:

0,558 Gr. Kal. Tartrat
0,043 „ Natr. Tartrat

In 100 Mol. Wasser:

11,14 Mol. Kal. Tartrat
1,01 „ Natr. Tartrat

$$\frac{\text{Anzahl Mol. Kal. Tartrat}}{\text{Anzahl Mol. Natr. Tartrat}} = 11,07.$$

II.

7) Temperatur 48°,3.
Gewicht der Lösung: 3,483 Gr.
Gewicht $KCl + NaCl = 1{,}4560$ Gr.
Gelöst und auf 100 cc. verdünnt:

25 cc. = 51,33 cc. $^1/_{10}$ norm. Silberlösung
100 cc. = 205,32 cc. „ „ „ = 0,7279 Gr. Chlor.

Also:

$$A = \frac{1{,}4560}{3{,}483} = 0{,}4180$$

$$B = \frac{0{,}7279}{3{,}483} = 0{,}2090$$

$$x = 7{,}038\ A - 11{,}614\ B = 0{,}5149$$
$$y = 12{,}702\ B - 6{,}038\ A = 0{,}1308$$
$$1 - x - y = 0{,}3543$$

$$\frac{x}{1-x-y}\ 7{,}96 = 11{,}568$$

$$\frac{y}{1-x-y}\ 9{,}28 = 3{,}418$$

Also in 1 Gramm der Lösung:

0,515 Gr. Kal. Tartrat
0,131 „ Natr. Tartrat

In 100 Mol. Wasser:

11,57 Mol. Kal. Tartrat
3,42 „ Natr. Tartrat

$$\frac{\text{Anzahl Mol. Kal. Tartrat}}{\text{Anzahl Mol. Natr. Tartrat}} = 3{,}38.$$

II.

8) Temperatur 48°,3.
Gewicht der Lösung: 3,426 Gr.
Gewicht K Cl + Na Cl = 1,4448 Gr.
Gelöst und auf 100 cc. verdünnt:

25 cc. = 50,96 cc. $^1/_{10}$ norm. Silberlösung
100 cc. = 203,84 cc. „ „ „ =
= 0.7227 Gr. Chlor.

Also

$$A = \frac{1,4448}{3,426} = 0.4217$$

$$B = \frac{0,7227}{3,426} = 0.2110$$

$x = 7,038\ A - 11,614\ B = 0,5179$
$y = 12,702\ B - 6,038\ A = 0,1334$
$1 - x - y = 0,3487$

$$\frac{x}{1-x-y}\ 7,96 = 11,823$$

$$\frac{y}{1-x-y}\ 9,28 = 3,553$$

Also in 1 Gramm der Lösung:

0,518 Gr. Kal. Tartrat
0,133 Gr. Natr. Tartrat

In 100 Mol. Wasser:

11.82 Mol. Kal. Tartrat
3.55 Mol. Natr. Tartrat

$$\frac{\text{Anzahl Mol. Kal. Tartrat}}{\text{Anzahl Mol. Natr. Tartrat}} = 3,33.$$

III. Lösung, gesättigt an Kalium- plus Natriumtartrat.

9) Temperatur 59°,7.
Gewicht der Lösung: 3,603 Gr.
Gewicht K Cl + Na Cl = 1,5974 Gr.
Gelöst und auf 100 cc. verdünnt:

25 cc. = 58,58 cc. $^1/_{10}$ norm. Silberlösung
100 cc. = 234,32 „ „ „ „ =
= 0,8307 Gr. Chlor.

Also:

$$A = \frac{1,5974}{3,603} = 0,4433$$

$$B = \frac{0,8307}{3,603} = 0,2306$$

$x = 7,038\ A - 11,614\ B = 0,4425$
$y = 12,702\ B - 6,038\ A = 0,2519$
$1-x-y = 0,3056$

$$\frac{x}{1-x-y}\ 7,96 = 11,53$$

$$\frac{y}{1-x-y}\ 9,28 = 7,65$$

Also in 1 Gramm der Lösung:

0,443 Gr. Kal. Tartrat
0,252 „ Natr. Tartrat

In 100 Mol. Wasser:

11,53 Mol. Kal. Tartrat
7,65 „ Natr. Tartrat

$$\frac{\text{Anzahl Mol. Kal. Tartrat}}{\text{Anzahl Mol. Natr. Tartrat}} = 1,51.$$

III.

10) Temperatur 59,°7.
Gewicht der Lösung: 3,118 Gr.
Gewicht KCl + Na Cl = 1,3947 Gr.
Gelöst und auf 100 cc. verdünnt:

25 cc. = 51,14 cc. $^1/_{10}$ nom. Silberlösung
100 cc. = 204,56 „ „ „ „ =
= 0,7252 Gr. Chlor.

Also:

$$A = \frac{1,3947}{3,118} = 0,4473$$

$$B = \frac{0,7252}{3,118} = 0,2326$$

$x = 7,038\,A - 11,614\,B = 0,4465$
$y = 12,702\,B - 6,038\,A = 0,2540$
$1-x-y = 0,2995$

$$\frac{x}{1-x-y}\ 7,96 = 11,90$$

$$\frac{y}{1-x-y}\ 9,28 = 7,90$$

Also in 1 Gramm der Lösung:

0,447 Gr. Kal. Tartrat
0,254 „ Natr. Tartrat

In 100 Mol. Wasser:

11,90 Mol. Kal. Tartrat
7,90 „ Natr. Tartrat

$$\frac{\text{Anzahl Mol. Kal. Tartrat}}{\text{Anzahl Mol. Natr. Tartrat}} = 1,51.$$

III.

11) Temperatur 80°,0.
Gewicht der Lösung: 2,465 Gr.
Gewicht KCl + NaCl = 1,1600 Gr.
Gelöst und auf 100 cc. verdünnt:

25 cc. = 43,63 cc. $^1/_{10}$ norm. Silberlösung
100 cc. = 174,52 cc. „ „ „ =
= 0,6187 Gr. Chlor.

Also:

$$A = \frac{1,1600}{2,465} = 0,4706$$

$$B = \frac{0,6187}{2,465} = 0,2510$$

$x = 7,038\ A - 11,614\ B = 0,3968$
$y = 12,702\ B - 6,038\ A = 0,3170$
$1-x-y = 0,2562$

$$\frac{x}{1-x-y}\ 7,96 = 12,33$$

$$\frac{y}{1-x-y}\ 9,28 = 12,57$$

Also in 1 Gramm der Lösung:

0,397 Gr. Kal. Tartrat
0,347 „ Natr. Tartrat

In 100 Mol. Wasser:

12,33 Mol. Kal. Tartrat
12,57 „ Natr. Tartrat

$$\frac{\text{Anzahl Mol. Kal. Tartrat}}{\text{Anzahl Mol. Natr. Tartrat}} = 0,98.$$

Aus der graphischen Vorstellung Fig. 5 auf Seite 38, die das Verhältniss angiebt zwischen der Anzahl von Molecülen Kalium- und Natriumtartrat in den Lösungen I, welche gesättigt sind für Seignettesalz plus Natriumtartrat, kann man finden, bei welcher Temperatur dieses Verhältniss gleich 1 ist, wo also die Kurve für Seignettesalz in die Kurve I übergeht.

Oder man kann dies auch aus den Zahlen berechnen, die für Kurve I gefunden worden sind.

Bei 20,°9 ist das Verhältniss 0,36, bei 50°,0 1,32. Interpolirt man, so findet man für die gesuchte Temperatur ± 40°.

Um diese Schlussfolgerung zu prüfen, habe ich bei 38° Löslichkeitsbestimmungen gemacht von Seignettesalz allein und von Seignettesalz plus Natriumtartrat, weiter noch eine von Seignettesalz bei 18°.

Die Analyse gestattet sich hier einfacher Man braucht nur eben die Lösung mit etwas Schwefelsäure einzudampfen, zu glühen und die Summe von K_2SO_4 und Na_2SO_4 zu wägen.

Mol. Gew. von $K_2SO_4 = 174,3$
„ „ „ $Na_2SO_4 = 142,2$

Mol. Gew. von $K_2SO_4 + Na_2SO_4 = 316,5$

I. Lösung, gesättigt an Seignettesalz plus Natr. Tartrat.

12) Temperatur 38°,0.
Gewicht der Lösung: 2,815 Gr.
Gewicht $KCl + NaCl = 0{,}8977$ Gr.
Gelöst und auf 100 cc. verdünnt:

25 cc. = 33,94 $^1/_{10}$ norm. Silberlösung
100 cc. = 135,76 „ „ „ =
= 0,4814 Gr. Chlor.

Also:

$$A = \frac{0{,}8977}{2{,}815} = 0{,}3189$$

$$B = \frac{0{,}4814}{2{,}815} = 0{,}1710$$

$x = 7{,}038\ A - 11{,}614\ B = 0{,}2581$
$y = 12{,}702\ B - 6{,}038\ A = 0{,}2472$
$1 - x - y = 0{,}4947$

$$\frac{\frac{x}{1-x-y}}{7{,}96} = 4{,}15$$

$$\frac{\frac{y}{1-x-y}}{9{,}28} = 4{,}63$$

Also in 1 Gramm der Lösung:

0,258 Gr. Kal. Tartrat
0,247 „ Natr. Tartrat

In 100 Mol. Wasser:

4,15 Mol. Kal. Tartrat
4,63 „ Natr. Tartrat

$$\frac{\text{Anzahl Mol. Kal. Tartrat}}{\text{Anzahl Mol. Natr. Tartrat}} = 0{,}90.$$

IV. Lösung, gesättigt an Seignettesalz.

13) Temperatur 38°,0.
Gewicht der Lösung: 4,394 Gr.
Gewicht $K_2SO_4 + Na_2SO_4 = 1{,}6374$ Gr.
Also:

$$x = \frac{1{,}6374}{4{,}394} \times \frac{226{,}3}{316{,}5} = 0{,}2664$$

$$y = \frac{1{,}6374}{4{,}394} \times \frac{194{,}1}{316{,}5} = 0{,}2285$$

$$1 - x - y = 0{,}5051$$

$$\frac{x}{1-x-y}\ 7{,}96 = 4{,}20$$

$$\frac{y}{1-x-y}\ 9{,}28 = 4{,}20$$

Also in 1 Gramm der Lösung:

0,266 Gr. Kal. Tartrat
0,228 „ Natr. Tartrat

In 100 Mol. Wasser:

4,20 Mol. Kal. Tartrat
4,20 „ Natr. Tartrat

$$\frac{\text{Anzahl Mol. Kal. Tartrat}}{\text{Anzahl Mol. Natr. Tartrat}} = 1.$$

IV.

14) Temperatur 18°,0.

Gewicht der Lösung: 4,369 Gr.

Gewicht $K_2SO_4 + Na_2SO_4 = 1{,}1740$ Gr.

Also:

$$x = \frac{1{,}1740}{4{,}369} \times \frac{226{,}3}{316{,}5} = 0{,}1922$$

$$y = \frac{1{,}1740}{4{,}369} \times \frac{194{,}1}{316{,}5} = 0{,}1648$$

$$1 - x - y = 0{,}6430$$

$$\frac{x}{1 - x - y}\ 7{,}96 = 2{,}38$$

$$\frac{y}{1 - x - y}\ 9{,}28 = 2{,}38$$

Also in 1 Gramm der Lösung:

0,192 Gr. Kal. Tartrat
0,165 „ Natr. Tartrat

In 100 Mol. Wasser:

2.38 Mol. Kal. Tartrat
2,38 „ Natr. Tartrat

$$\frac{\text{Anzahl Mol. Kal. Tartrat}}{\text{Anzahl Mol. Natr. Tartrat}} = 1.$$

Uebersichtstabelle der für die verschiedenen Löslichkeiten gefundenen Zahlen.

I. Lösungen, gesättigt an Seignettesalz + Natriumtartrat.

	20,°9		38,°0	50,°0	
1 Gr. der Lösung: Gr. Kal. Tartr.	0,119	0,117	0,258	0,369	0,365
„ Natr. Tartr.	0,279	0,280	0,247	0,239	0,238
100 Mol. Wasser: Mol. Kal. Tartr.	1,58	1,55	4,15	7,49	7,34
„ Natr. Tartr.	4,31	4,30	4,63	5,67	5,56
Mol. Kal. Tartr.: Mol. Natr. Tartr.	0,37	0,36	0,90	1,32	1,32

II. Lösungen, gesättigt an Seignettesalz + Kal. Tartrat.

	26,°6		48,°3	
1 Gr. der Lösung: Gr. Kal. Tartr.	0,563	0,558	0,515	0,518
„ Natr. Tartr.	0,042	0,043	0,131	0,133
100 Mol. Wasser: Mol. Kal. Tartr.	11,33	11,14	11,57	11,82
„ Natr. Tartr.	0,99	1,01	3,42	3,55
Mol. Kal. Tartr.: Mol. Natr. Tartr.	11,46	11,07	3,38	3,33

III. Lösungen, gesättigt an Natriumtartrat + Kal. Tartrat.

	59,°7		80,°0
1 Gr. der Lösung: Gr. Kal. Tartr.	0,443	0,447	0,397
„ Natr. Tartr.	0,252	0,254	0,347
100 Mol. Wasser: Mol. Kal. Tartr.	11,53	11,90	12,33
„ Natr. Tartr.	7,65	7,90	12,57
Mol. Kal. Tartr.: Mol. Natr. Tartr.	1,52	1,52	0,98

IV. Lösungen, gesättigt an Seignettesalz.

	18°,0	38°,0
1 Gr. der Lösung: Gr. Kal. Tartr.	0,192	0,266
„ Natr. Tartr.	0,165	0,228
100 Mol. H_2O: Mol. Kal. Tartr.	2,38	4,20
„ Natr. Tartr.	2,38	4,20
Mol. Kal. Tartr.: Mol. Natr. Tartr.	1	1

Aus den Zahlen 0,36 und 0,90 für das Verhältniss zwischen der Anzahl Mol. Kal. Tartrat und Mol. Natr. Tartrat (Kurve I) findet man durch Extrapolation und aus 0,90 und 1,32 durch Intrapolation für die Temperatur, bei welcher das Verhältniss gleich 1 ist, etwa 41°.

Die folgenden Figuren 4 und 5 sind die mittels den Zahlen aus obigen Tabellen dargestellten graphischen Vorstellungen:

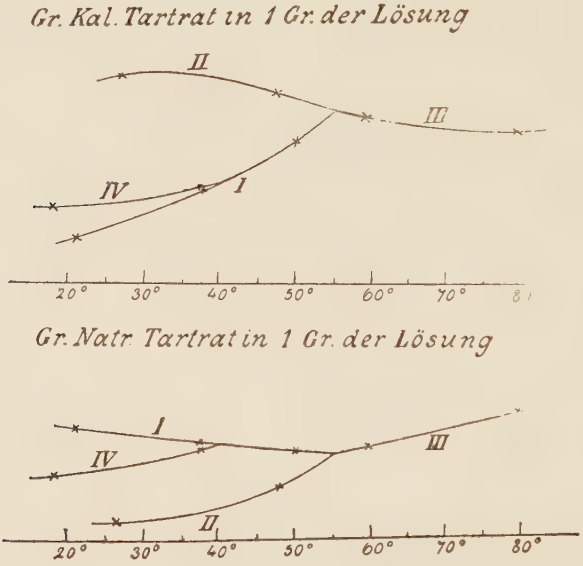


Fig. 4.

Fig. 5.

Versuchen wir jetzt das Gleichgewicht an der Hand

der sogenannten Phasenregel von Gibbs zu betrachten. Diese Regel, durch Gibbs, mit Hilfe der Thermodynamik aufgestellt, hat sich schon in vielen Fällen als zuverlässiger Führer gezeigt.

Sie besagt, dass wenn man n Körper hat, man für ein vollständiges Gleichgewicht des Zusammentretens von $(n + 1)$ Phasen bedarf, für einen singulären Punkt oder Uebergangspunkt (n + 2) Phasen.

Hat man weniger, wie (n + 1) Phasen, so hat man ein unvollständiges Gleichgewicht.

In unserem Fall haben wir drei Stoffe, nl. Wasser, Kaliumtartrat und Natriumtartrat. Die Phasen sind, wenn wir stets oberhalb des Gefrierpunktes arbeiten: Lösung, Dampf, Kaliumtartrat, Natriumtartrat und Seignettesalz. Vollständiges Gleichgewicht haben wir also, wenn neben einander $3 + 1 = 4$ Phasen existiren Weil bei Lösungen stets 2 Phasen als Lösung und Dampf vorhanden sind, so wird die Bedingung für vollständiges Gleichgewicht das Vorhandensein von $4 - 2 = 2$ Bodenkörpern.

Wir haben also drei verschiedene Lösungen: Die erste ist gesättigt in Bezug auf Seignettesalz plus Natriumtartrat. Die zweite ist eine gesättigte Lösung von Seignettesalz plus Kaliumtartrat, die dritte eine solche von Natriumtartrat plus Kaliumtartrat. Diese drei Fälle bilden die hier möglichen Kombinationen von 2 Bodenkörpen (Seignettesalz, Natriumtartrat und Kaliumtartrat). Die zugehörigen Löslichkeitskurven müssen sich beim Uebergangspunkt 55° schneiden und die Lösungen werden bei dieser Temperatur identisch.

Dieser Punkt ist, weil dort 5 Phasen zusammentreten

(die 3 Salze, Lösung und Dampf) ein Quintuplepunkt.

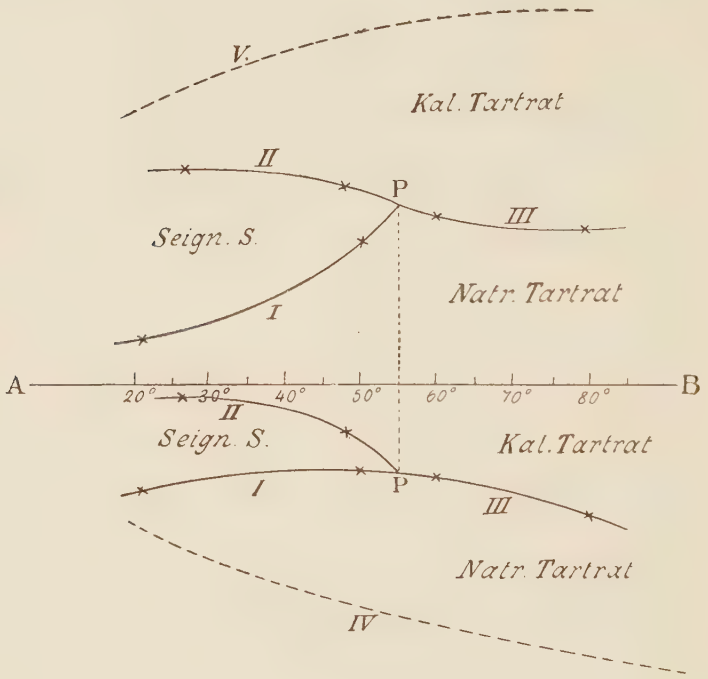


Fig. 6.

Wandelt man Fig. 5 in die Projectionsfigur 6 um, sodass die Projection auf der Vertikalebene, also von AB nach oben, den Gehalt an Kaliumtartrat, und die Projection auf der Horizontalebene, also von AB nach unten, den Gehalt an Natriumtartrat darstellt, so bekommt man die Projection einer räumlichen Darstellung der Löslichkeitsverhältnisse, die gewisse Vortheile bietet. Darin bedeuten:

1. *Punkt P.* Der Umwandlungspunkt. Sättigung an 3 Körpern.

2. *Linien.* Vollständiges Gleichgewicht. Sättigung an 2 Körpern.

I Sättigung an Seignettesalz + Natr. Tartrat
II „ „ „ „ „ + Kal. Tartrat
III „ „ „ Kal. Tartrat + Natr. Tartrat.

3. *Ebenen* zwischen den Linien Sättigung an 1 Körper.
Ebene zwischen I und II: Sättigung an Seignettesalz
„ „ I „ III: „ „ „ Natr. Tartrat
„ „ II „ III: „ „ „ Kal. Tartrat.

Die Ebene zwischen I und III wird weiter begrenzt von der Linie IV in der Horizontalebene, die eine Lösung angiebt, gesättigt an Natriumtartrat.

Die Ebene zwischen II und III wird auch begrenzt von der Linie V in der Vertikalebene, die eine Lösung angiebt, gesättigt an Kaliumtartrat.

In der Fig. 6 sind diese Linien punktirt angegeben, weil keine genauen und zuverlässigen Werthe in der Litteratur vorliegen.

4. *Der Körper*, umschlossen von den Ebenen. I, II; I, III; II, III; ungesättigte Lösungen.

Also:

	Nach Gibbs Phasen.	Nach Meyerhoffer Bodenkörper.
Punkt	5	3
Linien	4	2
Ebenen	3	1
Körper	2	0

Abschnitt II.

SPALTUNG VON r-NATRIUMAMMONIUM-TARTRAT.

Auch auf diese Umwandlung wurde zunächst die Aufmerksamkeit gelenkt, da sich bei höherer Temperatur aus concentrirten Lösungen des Na. NH_4. Tartrats ein nadelförmiges Krystallisat ausschied.

Während zunächst an Bildung eines sauren Salzes unter Ammoniakverlust gedacht werden könnte, stellte sich bald heraus, dass auch in stark mit Ammoniak übersättigten Lösungen dasselbe Krystallisat entsteht.

Ausserst schwierig war das Salz von der ihm anhaftenden sehr koncentrirten Mutterlauge zu befreien, und so schien seine Analyse anfangs auf ein Doppelsalz hinzuweisen.

Beim Arbeiten schliesslich in einem Rohr von nebenstehender Gestalt gestaltete sich die Reindarstellung in folgender Weise.

Das Natriumammoniumtartrat wird mit ganz wenig Wasser und etwas Ammoniak eingeschmolzen, dann bis zum völligen Verschwinden des Doppeltartrats bei etwa 100° erwärmt und schliesslich sehr langsam abgekühlt bis ein gut ausgebildetes Krystallisat von Nadeln entstanden ist. Ist das Doppeltartrat bis zur letzten Spur zerlegt, so gelingt es die daran jetzt stark übersättigte Lösung durch Umkehren des Rohres von den Nadeln zu trennen, ohne das sich Doppeltartrat ausscheidet.

Fig. 7.

Wird jetzt oberhalb der Umwandlungstemperatur bei etwa 60° erhitzt, so lässt sich durch Abbrechen der Spitze und Umdrehen, die Mutterlauge entfernen, und, indem die mit Nadeln gefüllte Abtheilung auf 100° erhitzt wird, ein reines Produkt erhalten.

Dasselbe war fast ammoniakfrei und hatte den für Natriumtartrat ($Na_2 C_4 H_4 O_6 . 2 H_2 O$) berechneten (als Sulfat gewogen) Natriumgehalt:

	Na.	$N H_3$
N°. 1	19,3 %	0,66 %
N°. 2	— %	0,7 %
berechtnet	20 %	— %.

Entsprechend gelang es durch sehr allmähliges Einengen oberhalb 60° ein Krystallisat zu erhalten, das neben den Nadeln von Natriumtartrat gut ausgebildete Krystalle von Ammoniumtartrat enthielt, erkennbar an der Form und an Abwesenheit von Aschenrückstand.

Es liegt also eine Spaltung in die Einzeltartrate vor, nach der Gleichung:

$$2\,NaNH_4.\,C_4H_4O_6.\,4\,H_2O \rightleftarrows Na_2\,C_4\,H_4\,O_6.\,2\,H_2O + (NH_4)_2\,C_4\,H_4\,O_6 + 6\,H_2O$$

derjenigen beim gewöhnlichen Seignettesalze (s. S. 13.) und bei den Doppeltracematen entsprechend.

Dilatometrische Bestimmung der Umwandlungstemperatur.

In gewöhnlicher Weise zeigte sich hier die Umwandlung durch eine bedeutende Volumzunahme zwischen 58° und 59°. Um damit den Nachweis zu verbinden, dass dieselbe von Natriumtartrat als Spaltungsprodukt herrührt, wurde ein zweites Dilatometer unter Zusatz von diesem Salz beschickt. Beide zeigten ein vollkommen analoges Verhalten.

Zeit	Temp.	Dil. I	Dil. II (mit Na. tartrat)
$12^U.18$	59°	83,0	45,2
$12^U.22$	„	84,5	46,0
$12^U.30$	„	87,0	47,9
$12^U.41$	„	90,0	49,3
$12^U.49$	„	97,0	50,6
$1^U.4$	„	99,5	51,0
$1^U.12$	„	101,0	51,0
$1^U.16$	58,5	98,0	50,5
$2^U.7$	„	99,0	50,4
$2^U.22$	58	96,5	50,0
$5^U.8$	„	80,0	45,5

Also in beiden Fällen Steigung, Stillstand, Rückgang bei resp. 59°, 58,5 und 58°.

Die Frage nach gleichzeitiger Ausscheidung des NH_4-Tartrats wird durch nachstehenden Versuch entschieden.

$1^U.10$	56°	22,2
$1^U.30$	57°	23,2
$1^U.34$	58°	25,0
$1^U.40$	„	27,9
$1^U.44$	57°,5	26,7
$2^U.33$	„	26,6
$2^U.42$	57	26,0
$3^U.26$	„	23,5.

Hier hat sich eine etwas niedrigere Temperatur ergeben, wie in den beiden ersten Versuchen, also auch in der Nähe von 59°.

Tensimetrische Bestimmung der Umwandlungstemperatur.

Beim Umwandlungspunkt werden die Tension der an Na NH_4. Tartrat + $(NH_4)_2$ Tartrat gesättigten Lösung, und die Krystallwassertension von Na NH_4.Tartrat einander gleich [1]). Man misst bei verschiedenen Temperaturen die Differenz, die zwischen diesen Tensionen besteht, und untersucht schliesslich bei welcher Temperatur sie gleich null wird.

---

[1]) J. H. van 't Hoff, H. Goldschmidt und W. P. Jorissen. Ueber die Spaltung der Traubensäure und das Racemat von Scacchi. Zeitschr. f. phys. Chem. XVII. 53.

Die Bestimmung geschah mittels eines Tensimeters von etwas verbesserter Form [1]).

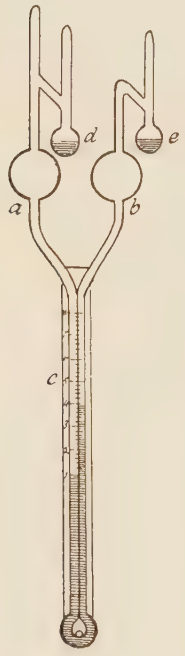


Fig. 8.

Zunächst wurden die beiden Zweige des U-Rohrs *ab* dicht an einander gebracht, was den Apparat weniger zerbrechlich macht und dann auch Ablesung ohne Kathetometer bis auf 0,1 mm. (Oel) genau durch eine frei angebundene Skala auf Milchglas *c* ermöglicht.

In zweiter Linie werden die Substanzen äusserst sorgfältig verrieben und vermischt.

Das Auspumpen mit der Quecksilberluftpumpe nach Einfüllung von Salzgemisch in *d* und *e* und Oel in *c* geschah immer derart, dass die Abtheilung, in der sich die Mischung mit kleinster Tension befand, in Verbindung mit der Luftpumpe gebracht wurde.

Der Wasserdampf aus der entfernteren Abtheilung vertreibt dann beim Pumpen den im Apparat zurückbleibenden Luftrest.

Das Evacuiren, das für die schnelle Einstellung beim Gebrauch sehr wesentlich ist, kann dennoch öfters nicht so vollkommen durchgeführt werden, dass nicht ein kleiner Luftrest zurückbleibt.

Um denselben gleichmässig über beide Abtheilungen zu vertheilen, wird das Tensimeter einige Stunden in

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. XVII. 52.

horizontaler Lage sich selbst überlassen, sodass das Oel beiderseits in derselben Menge vorhanden ist.

Wird dann vertikal gestellt, so bleibt nur ein kaum merklicher Luftüberdruck (unter 1 mm. Oel), wie sich zeigt, wenn die Salzmischungen in den beiderseitigen Gefässen, durch feste Kohlensäure und Aether derart abgekühlt werden, dass der Wasserdampfdruck auf ein Minimum herabsinkt.

Die Gleichheit der Maximaltension der gesättigten Lösung und des Krystallwassers, welche die Umwandlung von $NaNH_4$. Tartrat in die Einzeltartrate begleitet, liess sich so ebenfalls nachweisen.

Nur muss durch Zusatz von Ammoniumbitartrat, die Ammoniaktension auf ein Minimum zurückgedrängt werden.

Dementsprechend war die Füllung einerseits:

4 Gr. Na. NH_4. Tartrat, 2 Gr. NH_4. Bitartrat, 0,3 Gr. H_2O.

Andrerseits: 2 Gr. Na. NH_4. Tartrat, 2 Gr. NH_4. Bitartrat, 2 Gr. theilweise entwässertes Salz.

Das Tensimeter wurde in einem Herwig'schen Bad [1]) erhitzt. Die sehr bedeutende Druckdifferenz, welche beim Erwärmen anfangs auftrat, würde ein Uebersteigen des Oels bei etwa 40° veranlasst haben, falls demselben nicht durch lokale Ueberhitzung des Wasserbads, vermittels Dampfheizung in der Umgebung der mit trocknem Salz beschickten Abtheilung vorgebeugt worden wäre.

1) Wüllner. Physik. Bd. III. S. 756. (1885). Herwig. Pogg. Ann. Bd. CXXXVII.

Beim weiteren Erhitzen nahmen dann die Druckdifferenzen ab.

Zeit	Temp.	Druckdifferenz
$11^{U}.30$	56°	+ 14,1 cm Oel
$12^{U}.$	„	12,6
$2^{U}.$	„	11,8
$2^{U}.30$	„	12,0
$3^{U}.$	57,°7	8,0
$3^{U}.15$	„	5,8
$3^{U}.30$	„	5,0
$4^{U}.30$	58,°6	2,2
$5^{U}.$	59°	0,8
$5^{U}.5$	„	— 0,3
$5^{U}.45$	„	— 0,2.

Auch hier ist also in der Nähe von 59° der Umwandlungspunkt gefunden.

Abschnitt III.

BEZIEHUNG ZWISCHEN UMWANDLUNGS-WÄRME UND DAMPFTENSION BEI SEIGNETTESALZ.

Bei krystallwasserhaltigen Salzen kann man aus der Aenderung der Dampfspannung mit der Temperatur, die Wärme berechnen, die entbunden wird, wenn das trockne Salz sich mit Wasser verbindet.

Vriens[1]) hat mit Erfolg bei einem Doppelsalz, Cupribikaliumchlorid, also in einem complicirteren Fall, die Wärmetönung der Umwandlung des Cupribikaliumchlorid in Cuprikaliumchlorid, Kaliumchlorid und Wasser bestimmt.

Die Frage liegt auf der Hand, ob es auch beim Seignettesalz möglich ist die Wärme zu berechnen, welche entwickelt wird, wenn das Seignettesalz sich in Natr. Tartrat, Kal. Tartrat und Wasser spaltet.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie. VII. 195.

Frowein[1]) hat dargethan, dass man bei krystallwasserhaltigen Salzen, ebenso wie schon früher bei Verdampfung, Schmelzung, Dissociation chemischer Verbindungen gefunden war, die Thermodynamik anwenden darf, die sich auch in anderen Fällen in der theoretischen Chemie als so fruchtbar erwiesen hat.

Man findet nämlich bei krystallwasserhaltigen Salzen, deren Zersetzung man doch als eine Dissociation auffassen kann, auch eine gute Uebereinstimmung zwischen den nach einer thermodynamischen Formel und aus directen calorimetrischen Versuchen berechneten Werthen.

Nach Clausius-Clapeyron besteht für den Fall von Verdampfung von Flüssigkeiten, eine Beziehung zwischen Verdampfungswärme und dem Maximum der Dampfspannung, nämlich:

$$r = A T u \frac{dP}{dT}$$

u bedeutet eine gewisse Quantität von gesättigtem Dampf.

r die Verdampfungswärme dieser Quantität.

p das Maximum der Dampfspannung.

T die Temperatur.

A das calorische Aequivalent der Arbeitseinheit.

r ist nicht allein die innere Verdampfungswärme, resp. Dissociationswärme, weil man auch Wärme braucht, um äussere Arbeit zu leisten, eine Wärme, die gleich APu ist, wenn man das Volum vor der Verdampfung vernachlässigen kann.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie. I. 5.

Also ist die Dissociationswärme gleich:

$$Q = r - APu = ATu\frac{dP}{dT} - APu =$$

$$= AP\,Tu\left(\frac{1}{P}\,\frac{dP}{dT} - \frac{1}{T}\right)$$

$$Q = AP\,Tu\frac{d\,l.\frac{P}{T}}{dT}$$

Für die Dämpfe sind die Gasgesetze annäherend giltig, somit:

$$Pu = RT$$

und also:

$$Q = AR\,T^2\frac{d\,l.\frac{P}{T}}{dT}$$

Oder wenn man moleculare Quantitäten (das K^0 Grammmolekül) berücksichtigt:

$$Q = 2\,T^2\frac{d\,l.\frac{P}{T}}{dT}$$

Wendet man diese Formel auch bei der Dissociation krystallwasserhaltigen Salze an, so bedeutet Q die Bindungswärme mit (flüssigem) Wasser plus die Verdampfungswärme und P die Dampfspannung des Salzes.

Sei P_1 die Wasserdampfspannung bei der Temperatur T, so ist die Verdampfungswärme:

$$Q_1 = 2\,T^2\frac{dl\,\frac{P_1}{T}}{dT}$$

und die Bindungswärme zwischen Salz und 1 Molecul flüssigem Wasser:

$$q = Q - Q_1 = 2\ T^2\ \frac{d\ l.\ \frac{P}{P_1}}{dT}$$

Oder wenn man das Spannungsverhältniss $\frac{P}{P_1}$ durch F vorstellt:

$$q = 2\ T^2\ \frac{d\ l.\ F}{dT}$$

Integrirt man diese Gleichung in der Voraussetzung, dass q innerhalb kleiner Temperaturintervalle constant bleibt und F_1 und F_2 die respectiven Spannungsverhältnisse bei den Temperaturen T_1 und T_2 sind, so erhält man:

$$q = \frac{2\ T_1\ T_2}{T_1 - T_2}\ \log.\ \frac{F_1}{F_2}$$

Diese Formel hat sich bei verschiedenen Beispielen von krystallwasserhaltigen Salzen sehr gut bewährt [1]). Ich habe auch das Nämliche für das Seignettesalz versucht.

Die Messung der Spannung geschieht mit einem Tensimeter, mit Oel gefüllt (Beschreibung s. S. 46).

Man füllt die Kugeln auf der einen Seite mit theilweise entwässertem Seignettesalz, auf der anderen Seite mit con-

[1]) Frowein. Dissociatie van kristalwaterhoudende zouten. Dissertatie. Amsterdam.

centrirter $H_2 SO_4$. Nachdem zwei gleich beschickte Apparate einige Tage mehrmals auf verschiedene Temperaturen erhitzt und wieder abgekühlt worden waren, war die schliessliche Beobachtung folgende:

Nach zweistündigem Erhitzen:

		Druckdifferenz in cm.		Mittel.
		App. I	App. II	
11U.	18°,80	9,17	9,24	9,20
	Erhitzt auf 32°, dann abgekühlt auf 31°,05			
12U.	31°,05	22,48	22,49	
1U.30		22,50	22,50	22,50
	Abgekühlt auf 25°, dann erhitzt auf 25°,70			
2U.30	25°,70	15,29	15,30	
3U.30		15,27	15,26	15,26
	Abgekühlt auf 20°, dann erhitzt auf 20°,95			
4U.30	20°,95	10,67	10,70	
5U.30		10,66	10,67	10,66

Die Dichte des Oels war bei 33°,0: 0,9046

13°,9: 0,9167

und der Ausdehnungscoefficient pro Grad: 0,000634

Somit die Dichte des Oels bei:

18°,80:	0,9136
20°,95:	0,9122
25°,70:	0,9092
31°,05:	0,9058

Wir wollen jetzt die Formel:

$$q = \frac{2\ T_1\ T_2}{T_1\ T_2} \log. \frac{F_1}{F_2}$$ anwenden.

Um für q immer einen positiven Werth zu bekommen, muss das Spannungsverhältniss gleichmässig mit der Temperatur wachsen.

Die Maximumspannung des Wasserdampfes ist bei:

18°,80:	1,612	cm.
20°,95.	1,841	„
25°,70:	2,452	„
31°,05:	3,347	„

Die Spannungsverhältnisse sind:

bei 18°,80: $\frac{9{,}20 \times 0{,}9136}{13{,}6 \times 1{,}612} = 0{,}3834$

„ 20°,95: $\frac{10{,}66 \times 0{,}9122}{13{,}6 \times 1{,}841} = 0{,}3884$

„ 25,°70: $\frac{15{,}26 \times 0{,}9092}{13{,}6 \times 1{,}452} = 0{,}4159$

„ 31°,05: $\frac{22{,}50 \times 0{,}9058}{13{,}6 \times 3{,}347} = 0{,}4477.$

Die drei letzten Zahlen nehmen regelmässig zu, die erste ist offenbar etwas zu hoch.

Berechnen wir jetzt q für die verschiedenen Temperaturintervalle.

$$q\,{}^{18°,80}_{31°,05} = \frac{2 \times 304{,}05 \times 291{,}8}{12{,}25}\, l.\, \frac{0{,}4477}{0{,}3834} = 2245 \text{ Cal.}$$

$$q\,{}^{20°,95}_{25°,70} = \frac{2 \times 298{,}7 \times 293{,}75}{4{,}75}\, l.\, \frac{0{,}4159}{0{,}3884} = 2527 \text{ „}$$

$$q\,{}^{25°,70}_{31°,05} = \frac{2 \times 304{,}05 \times 298{,}7}{5{,}35}\, l.\, \frac{0{,}4477}{0{,}4159} = 2502 \text{ „}$$

Man kann auch q berechnen aus den Zahlen, die Berthelot in seinem „Essai de méchanique chimique" Tome I für die Lösungswärme von Kalium- und Natriumtartrat und Seignettesalz in viel Wasser angiebt.

Gelöst in 200 Mol. Wasser, is die Wärmetönung von:

1 Mol.	Natriumtartrat	$2\,aq$	$= -5900$	Cal.
1 „	Kalium „	$^1/_2\,aq$	$= -5600$	„
1 „	Seignettesalz	$4\,aq$	$= -12300$	„

q gilt für den Fall, wenn 1 Molekül Wasser sich mit Kalium- und Natriumtartrat zu Seignettesalz verbindet, welche, nach folgender Gleichung stattfindet:

$$H_2O + {}^2/_{11}\,K_2C_4H_4O_6 \cdot {}^1/_2\,aq + {}^2/_{11}\,Na_2C_4H_4O_6 \cdot 2\,aq = \\ = {}^4/_{11}\,NaKC_4H_4O_6 \cdot 4\,aq.$$

q findet man dann aus folgender Gleichung:

$$q - {}^4/_{11} \cdot 12300 = -{}^2/_{11}\,(5900 + 5600).$$

oder $q = 2373$ Cal.

also in guter Uebereinstimmung mit den aus den Versuchen mit dem Tensimeter gefundenen Zahlen.

Anhang.

UEBER EIN NEUES HYDRAT DES NATRIUM-TARTRATS.

Die Untersuchung des mir zufällig (s. Seite 8) in Händen gelangten Natriumtartrats mit 3 Mol. Wasser ist nicht ganz zum Abschluss gekommen, weil mir schliesslich beim Arbeiten und Krystallisiren das betreffende Salz ausging.

Es fand sich in der Sammlung vor und bildete sich anfangs aus den heissgesättigten Seignettesalzlösungen. Es schien aber, nachdem im Arbeitsraum längere Zeit mit Bihydrat gearbeitet war, nicht mehr zur Abscheidung zu gelangen.

Aus eben diesem Grunde seien hier unter einige Vorbehalt die gemachten Einzelbeobachtungen zusammengestellt.

Wie auf Seite 8 angegeben, hat die Analyse einen Krystallwassergehalt von 3 Mol. ergeben. Die Krystalle bildeten grosse glasklare Stücke vom Schmelzpunkt 60°.

Etwas von diesem Salz wurde geschmolzen. Nach Abkühlung auf 45° krystallisirten Nadeln aus. Diese wurden schnell auf einem Heiswassertrichter abgesogen, und zwischen Filtrirpapier gepresst.

Sie enthielten, der Wasserbestimmung gemäss 2 Mol. Wasser.

1,629 Gr. bei 110° getrocknet, verloren 0,2714 Gr. H_2O, also 16,7 %, indem $Na_2C_4H_4O_6$. 2 aq. 15,7 % H_2O enthällt.

Es war mir später unter keinem Umstande möglich, obwohl ich mich zum Aussähen noch von etwas übergebliebenem Salze bedienen konnte, das Trihydrat zurückzubekommen.

Wenn ich in die gesättigte, sehr weit abgekühlte Lösung des Byhydrats, Krystalle des Trihydrats hineinwarf, so schieden sich auf diesen Krystallen doch die spitzigen Nadeln des Bihydrats aus, und die Trihydratkrystalle verschwanden ganz.

Während nach dem oben Mitgetheilten das Bihydrat sich dem Trihydrat gegenüber als eine stabiele Form zu verhalten schien und schliesslich das Trihydrat nicht mehr zur Ausscheidung gelangt, sei dennoch einer bis dahin unerklärten Beobachtung Erwähnung gethan, die ich Anfangs gemacht und die ich aus Mangel an Material nicht weiter verfolgen konnte.

Als ganz im ersten Stadium der Untersuchung das Trihydrat geschmolzen wurde und nach Einbringen von Bihydrat sich letzteres ausschied, fand beim Filtriren in einem Heisswassertrichter, Rückbildung des Trihydrats statt.

Ob hier eine ganz neue Form vorliegt, oder ob an eine Umwandlungstemperatur, oder vielleicht daran gedacht werden muss, dass die Lösung des Trihydrats anfangs sich anders verhält und dann zur Neubildung von Trihydrat geeignet ist, möge dahin gestellt bleiben.

Boek- en Courantdrukkerij
de Roever Kröber & Bakels. — Amsterdam.